

## 2. 特性の計測評価

## 2-1 力学特性

## 2-1-6 ナノインデンテーション試験

李 燕<sup>1)</sup> 中村 篤 智<sup>2)</sup>

## 2-1-6-1 はじめに

材料の力学特性評価は、しばしばマクロスケールの大型バルク試料を用いて行われます<sup>(1)-(3)</sup>。これは、大型の構造物・輸送機器などが材料の利用用途となっていたことと無関係ではありません。一方、ナノテクノロジーの発展に伴い、小さなスケールのデバイスが作製されることが多くなり、それらに適した評価法が求められるようになってきました。そのため、材料のメゾスケールやナノスケールの力学特性の計測技術も近年発達してきました。このような小さなスケールでの力学特性評価法も実は古くから開発されており、その代表と言えるのがインデンテーション(indentation)試験です。インデンテーション試験とは、力学特性が既知の材料からなる硬質の圧子を平面状の試料に押し込み、押し込まれた試料側の表面形状変化、負荷中の応答、さらには試料内部に形成される組織などを評価する試験方法の総称です。

インデンテーション試験は、20世紀初頭に登場したブリネル硬さ試験から利用が始まりました<sup>(4)(5)</sup>。このブリネル硬さ試験は、その有用性からすぐに標準的な工業試験法として利用が開始されました。当初は、直径10 mmの球型の鋼球圧子が使用されていましたが、次第に、圧子を押し込まれた試料側の局所の力学状態を考慮した、異なる形状の圧子を利用するインデンテーション試験が開発され、利用されるようになりました<sup>(6)</sup>。現在、通常のインデンテーション試験では、圧子押し込みにより形成される試料側の“圧痕”の大きさは、水平方向に数10～数1000 μm、深さは数10 μm程度となっています。インデンテーション試験のメリットとしては、平板状試料1枚で多数の試験が可能であることから試料の準備が容易であること、繰り返しが可能であるため多数の試験データを高速に取得できること、その結果として統計的に正しいデータが取得できることが挙げられます。

近年、従来以上に微小な領域に対して力学特性を評価する手法確立の必要性がますます高まっています<sup>(7)</sup>。具体的には、小さなサイズの試料、極薄い試料、ナノスケール構造を有する試料などに対して力学特性を評価することが求められています。例えば、先進材料では、製造上もしくは特性上の理由からしばしば薄膜形状や次元ナノ構造(ナノワイヤーやナノロッドなど)を取っているため<sup>(8)</sup>マクロスケールの力学試験を実施することは困難です。そして、従来からあるビッカース試験などのインデンテーション試験だけでは、硬度などの限られた特性しか評価できないことが少なくないため、材料評価として不十分であると認識されるようになってきました。そうしたことから、インデンテーション試験をさらに発展させ圧子押し込み過程の負荷応答をナノメートル(nm)オーダーで評価可能なナノインデンテーション(nanoindentation)試験<sup>(9)(10)</sup>が開発されました。ナノインデンテーション試験の特徴として、試験時のマイクロニュートン(μN)オーダーの小さな“力”とnmオーダーの小さな“変位(押し込み深さ)”を同時に計測できることが挙げられます。これにより、マクロスケール力学試験での応力-ひずみ曲線に相当する“荷重-変位曲線”を得ることがができます。その結果、ナノインデンテーション試験を利用して、硬度、ヤング率、破壊靱性、耐摩耗性など様々な力学特性を抽出することが可能となっており、産業界での利用も広がっています<sup>(11)</sup>。最近開発されたナノインデンテーション装置(米国Hysitron TI 950など)では、1 nNの荷重分解能と0.2 pmの変位分解能という高い性能を有しています<sup>(12)</sup>。

今やナノインデンテーション試験は、小さなサイズの試料の力学特性を調査するための基本ツールとなりつつあります。実際、ナノインデンテーション試験は、金属や合金<sup>(13)</sup>、半導体材料<sup>(14)</sup>、ソフトマター<sup>(15)</sup>、薄膜やコーティング材<sup>(16)(17)</sup>など様々な材料のナノ力学特性で計測する手法として幅広い分野で利用されるようになってきました。ま

\* 大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻; 1)助教 2)教授(〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)  
Experimental Guides for Metallic Materials : 2. Measurement and Evaluation of Material Properties:  
2-1 Mechanical Properties : 2-1-6 Nanoindentation Test; Yan Li and Atsutomo Nakamura (Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)  
Keywords: nanoindentation, load-depth curve, mechanical properties, dislocations, pop-in, creep, elastic properties, plastic deformation  
2023年12月8日受理[doi:10.2320/materia.63.115]

た、ナノインデンテーション試験を精緻に利用することで表面からの転位発生とその運動など局所の変形挙動研究を始めとする基礎研究用途での利用<sup>(7)(13)</sup>や高温での力学特性評価<sup>(11)(18)-(20)</sup>にも利用されています。こうした最近の状況を踏まえ、本稿では、ナノインデンテーション試験の測定方法や解析時の注意点などの運用上の基礎とともに、ナノインデンテーション試験を利用した変形挙動の理解などの実際の運用例の紹介を行います。

## 2-1-6-2 ナノインデンテーション試験に必要な基礎的構成要素

### 2-1-6-2-1 適用可能な試料形状・サイズと試験前の表面処理

前節でご紹介した通り、ナノインデンテーション試験装置の開発に伴い先端半径 100 nm 程度の小さな圧子を利用した  $\mu\text{N}$  オーダーの小さな荷重を使った高精度な局所(ナノスケール)の力学試験が可能となっています。ここで、名前に「ナノ」が含まれているということから、粒子、フィルム、チューブ、またはロッド形状のナノスケール構造体を対象に試験が正確に実施できると想像されると思います。しかし、これは必ずしも正しくなく、多くの場合はミリメートル(mm)オーダーの大きさ、かつ数百 nm の厚さの試料を対象とします。厚みが必要である理由は、圧子の侵入深さの少なくとも10倍(硬い材料の場合)または20倍(柔らかい材料の場合)まで塑性変形などを伴う内部組織の変化が生じるためです。つまり、圧子の侵入深さの少なくとも10倍以上の厚みを有する場合にナノインデンテーション試験では、力学特性を正しく評価することができます。

ナノインデンテーション試験では、圧子の侵入深さは数 nm~数百 nm と小さく、表面で生じるわずかな凹凸が応力集中をもたらすため、表面の平坦性に十分に注意を払う必要があります。また、試料の上下面の平行度も重要です。十分に平行でない場合、表面に対して垂直に荷重を加えることができず試験結果の精度が低下してしまいます。さらには、試料表面に加工層や酸化層、何らかの付着物がある場合も試験結果に影響を及ぼすため試料表面状態も非常に重要となります。つまり、高精度なナノインデンテーション試験を行うためには、平坦かつ加工層等がない試料表面を準備する必要があります。このような試料表面の準備を完了させた後、試

験実施直前に、有機物や汚れなどの表面の付着物を除去するための試料洗浄を徹底的に行います。この洗浄には、アセトン、エタノール、洗剤、超純水などを利用するのが一般的です。

ナノインデンテーション試験の実施にあたっては、試料を試料台に熱溶融性ワックスや瞬間接着剤などを用いて固定する必要があります。この際、試料と試料台の隙間が大きくなりすぎると試験データ精度に影響します。そこで、ワックスや接着剤がまだ液体状態のうちに、“プラスチックピンセット”や“つまようじ”などを使って試料の隅を軽く押し、余分なワックスもしくは接着剤を隙間から押し出します。これにより、試料と試料台の距離を(10  $\mu\text{m}$  程度まで)縮めます。なお、“つまようじ”を利用する場合は、木片などを落とす可能性がありますので、計測予定の領域に触れないよう注意が必要です。

### 2-1-6-2-2 圧子

圧子は、ナノインデンテーション試験装置において試料に力を加えるための主要な構成部位です。圧子(図1)には様々な形状があり、(a)球形圧子、(b)平坦円柱圧子、(c)円錐形圧子、(d)バーコビッチ(Berkovich)圧子(三角錐)、(e)ビッカース(Vickers)圧子(四角錐)などが知られます。中でもバーコビッチ圧子は、ナノスケールの力学特性を測定するための押し込み試験の用途に最もよく利用されています。バーコビッチ圧子の先端は三角錐形状で、隣接する3つの面を研磨することで製造されることから、非常に小さな先端半径(数十 nm 程度)の形状を実現可能となっています。これがナノインデンテーション試験の圧子としてよく利用される理由です。ここで、圧子先端形状は加工技術の限界から点ではなく球(の一部)と見なせることから、その球の半径が先端半径として扱われます。これに対して、ビッカース圧子は、四角錐状であるため加工過程では隣接する4つの平面を等しく研磨する必要があり、小さな先端半径の形成が困難です。

その他の形状の圧子も用途に応じて利用されます。例えば、円錐形圧子は形状の単純さゆえに理論解析との整合性が高いのが特徴です。実際、ナノインデンテーション試験で得られたデータを力学的に理解するための理論解析の多くは、円錐形圧子との接触に基づいています。これは、他の形状の圧子に存在する鋭利なエッジが存在しないため、応力集中の解析が容易なためです。しかし、円錐形圧子を用いたナノイ

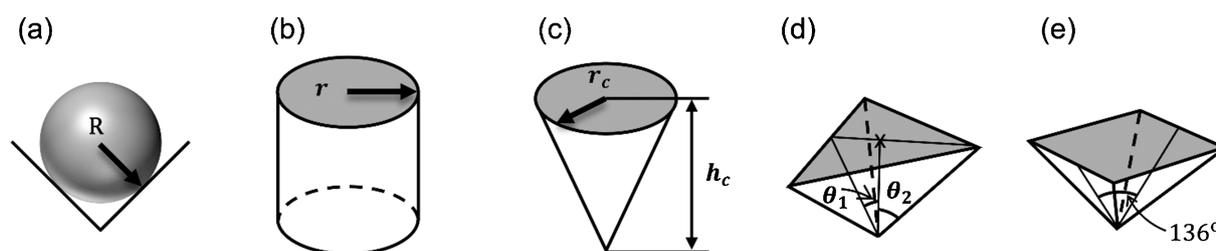


図1 ナノインデンテーション試験で使用される圧子の形状。(a)球形、(b)円柱形、(c)円錐形、(d)バーコビッチ圧子、(e)ビッカース圧子。(d)において $\theta_1$ は $65^\circ$ 、 $\theta_2$ は $77^\circ$ 。

ンデンテーション試験は実験的にはあまり行われていません。その主な理由は、圧子先端を円錐形に加工するのが容易ではないからです。なお、比較的大きな荷重を用いてインデンテーション試験を行う場合には、先端形状の加工性が大きな問題とならないため、円錐形圧子も利用できます。次に、球形圧子の利用の特徴は、大きな弾性変形領域を発生させることが可能である点です。こちらも小さい先端形状に加工することが困難であるため、球径サイズが大きな圧子を用いて大きな荷重で実験を実施する際に利用されます。なお、こちらの場合も、円錐同様に理論解析も容易です。このように、圧子の形状には一長一短がありますが、ナノインデンテーション試験では、たいていの場合、小さな先端半径を実現可能なパーコピッチ圧子が利用されます。

### 2-1-6-2-3 荷重-変位曲線の取得

ナノインデンテーション試験では、圧子にかかる荷重もしくは圧子位置をコンピュータによって制御し、圧子を試料表面から押し込んでいきます。このとき、荷重と圧子の到達深さの連続的な変化をリアルタイムで抽出し、荷重-変位曲線を取得します。この曲線には圧子押込に対する材料の変形抵抗が含まれ、圧子側の材料特性を考慮することで、試料側の力学特性を抽出できます。図2に、ナノインデンテーション試験装置において、圧子を駆動する仕組みの一例を示します。この例では、電磁コイルを用いて圧子にかかる荷重を制御しています。これに対して、コンデンサプレートを用いて荷重を制御する試験機もあります。変位を測定する方法もさまざま、静電容量変化を利用する場合もあれば、レーザーを用いる試験機もあります。

ナノインデンテーション試験では、多くの場合、圧子にかかる荷重を制御することにより試験を行います。図3に、一般的な試験で利用される荷重の時間変化を示します。プロセスは、負荷→荷重保持→除荷の3段階からなっており、負荷および除荷では一定の速度で荷重を増減させるのが通常です。図4に、こうした荷重制御モードで得られる荷重-変位

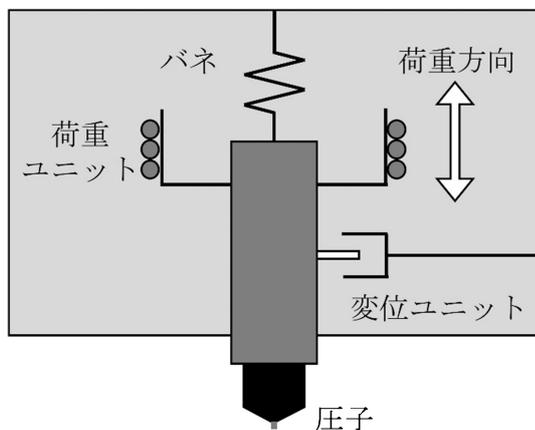


図2 ナノインデンテーション実験における荷重・変位測定の機構の例を示す模式図。電磁コイルを用いて圧子にかかる荷重を制御する場合。

曲線 ( $P-h$  曲線) の一例を示します。負荷段階では変位  $h$  が荷重とともに増加し、除荷段階では変位が荷重とともに減少していることが分かります。荷重保持段階においても試料は圧子に押し込まれ続けていますので、変位は随時増加しています。なお、図4中において、 $h_f$  は除荷曲線と横軸(変位)との交点で圧痕の深さに対応し、 $h_{max}$  は弾性変形を含む最大変位に対応しています。図5に、負荷→荷重保持→除荷の各段階の圧子と試料の位置関係を示します。一番右の図には、除荷後の残留圧痕を記載しています。試験後に圧子は試料から離れ、初期位置まで戻りますが、試験片表面には圧子により塑性変形されたことによる痕(圧痕)が残るのが通常です。なお、最近のナノインデンテーション装置では、nNレベルの力分解能と0.1 nm以下の変位分解能を併せ持つことから<sup>(12)</sup>、最大荷重  $P_{max}$  は通常  $\mu\text{N}$  オーダー、最大変位  $h_{max}$  は通常 nm オーダーとなっています。

ナノインデンテーション試験を実施する上で注意すべき点は、取得される荷重や変位データが振動の影響を非常に受けやすいことです。建物全体の振動だけでなく、他の装置の稼

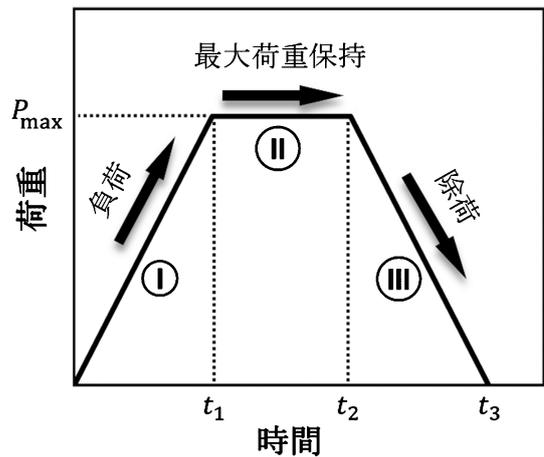


図3 通常のナノインデンテーション試験における荷重の時間変化。

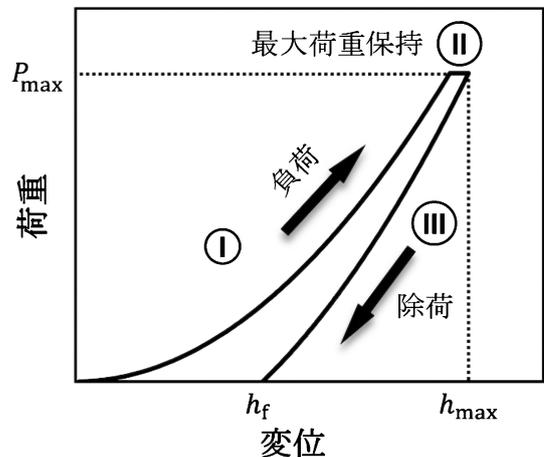


図4 ナノインデンテーション試験で得られる荷重-変位曲線の一例。

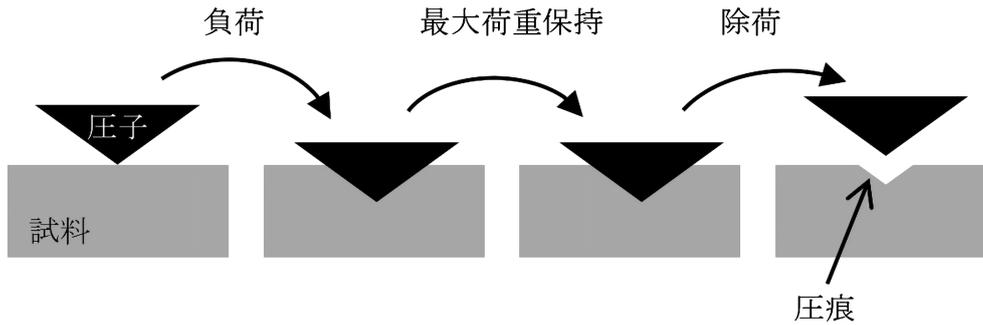


図5 ナノインデンテーション試験の各段階における試料と圧子の位置関係.

働に伴う微小な振動ですらデータに影響します。さらに、空調等による空気の動きも装置の振動となります。そのため、振動の影響を極力減らすよう、ナノインデンテーション試験装置には制振装置を備えているのが通常です。また、ナノインデンテーション試験装置では、圧子や試料などの主要な構成要素を外部と遮断するためのチャンバーが装置自身に組み込まれていることも多いです。しかし、これらの対策があっても振動の影響を受けることがあります。そこで、振動の少ない地下や1階などに装置を設置したり、人の活動の少ない夜間に試験を行うなどの工夫もしばしば必要となります。

### 2-1-6-3 一般的なデータ解析法

ナノインデンテーション試験で得られる荷重-変位曲線には、試料の力学特性に関する情報が数多く含まれていることから負荷→荷重保持→除荷の各段階のデータを丁寧に解析することがナノインデンテーション試験を利用する上で重要です。以下では、一般的なデータ解析法をご紹介します。

#### 2-1-6-3-1 荷重-変位曲線におけるポップイン現象のデータ解析

小さな先端半径を持つ圧子を用いて荷重制御モードでナノインデンテーション試験を実施した場合、荷重がほぼ変化せず変位のみが急激に増加する現象がしばしば観察されます。図6に、一例を示します。こうした急激な変位バーストはポップイン(pop-in)現象と呼ばれます。ポップイン現象は、点で負荷する際に生じる現象であり、球形圧子、円錐形圧子、バーコピッチ圧子など様々な圧子で発生します。なお、変位制御モードを利用している場合には、荷重の突然降下として観察されますが現象としては同等です。ポップイン現象の要因としては、クラック<sup>(21)</sup>、相変態<sup>(22)</sup>、非晶質化<sup>(18)</sup>、転位の生成<sup>(7)(14)(23)</sup>などがあります。いずれの要因も理想的な弾性変形とは異なる材料現象であり、ポップイン現象が認められた場合には結果を慎重に評価し、要因を理解する必要があります。そのため、ナノインデンテーション試験後には、通常、光学顕微鏡<sup>(24)</sup>や原子間力顕微鏡<sup>(25)</sup>、走査型電子顕微鏡<sup>(26)</sup>などで試料表面を観察します。時には、透過型電子顕微鏡<sup>(27)</sup>を用いて試料の内部組織を丁寧に観察します。

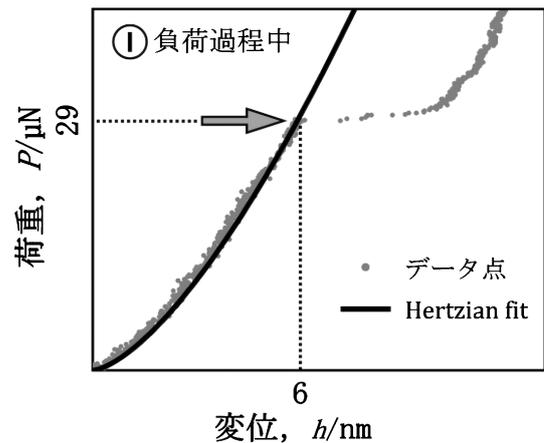


図6 代表的な化合物半導体材料の1つ、酸化亜鉛(ZnO)の単結晶基板上にナノインデンテーション試験を適用して得られた荷重-変位曲線の一部(負荷段階)。矢印で示した箇所、典型的なポップイン現象が見られています<sup>(23)</sup>。黒い実線はヘルツの弾性接触理論に対応した曲線(Hertzian fit)です。なお、試験条件は、室温、暗闇環境下で負荷速度  $4 \mu\text{N/s}$  です。

結晶性材料の場合には、最初のポップイン現象発生は、通常、弾性変形から塑性変形への移行に対応しており、たいいていは転位の生成が開始しています。一旦、転位生成が開始すると、圧子直下では転位が急激に増殖して高密度の転位組織が形成されます。ここで、一定の荷重で変位が急激に増加するのは、最初のポップイン現象の発生直前まで弾性エネルギーが蓄積され、ポップイン現象の発生のタイミングで、転位の生成を伴って蓄積された弾性エネルギーが一瞬で放出されるからです。

ポップイン現象の発生直前までは、荷重-変位曲線がヘルツの弾性接触理論<sup>(28)(29)</sup>を用いて記述することができる事が知られています。ヘルツの弾性接触理論は、2つの物体(固体弾性体)の間にすべりや摩擦が生じないと仮定した場合の弾性範囲内での接触変形に関する理論解です。ヘルツの接触応力は、球面と球面、円柱面と円柱面、任意の曲面と曲面などの弾性接触部分における応力あるいは圧力のことです。ヘルツの接触理論によれば、先端半径  $R$  の圧子を平坦な試料に押し込んだ場合、荷重  $P$  と変位  $h$  の関係は、以下のようになります<sup>(11)(14)(23)</sup>。

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{3/2} \quad (1)$$

ここで、 $E_r$ は複合弾性率(試料の弾性変形と圧子の弾性変形を含めた弾性率)であり、通常のヤング率と異なることに注意です。複合弾性率については、2-1-6-3-3節にて後述します。また、ポップイン荷重  $P_{\text{pop-in}}$  は、ヘルツの接触理論に従って、以下の式のように、変形中の圧子下の最大せん断応力  $\tau_{\text{max}}$  に変換することができます(7)(14)(23)。

$$\tau_{\text{max}} = 0.31 \left( \frac{6E_r^2}{\pi^3 R^2} P_{\text{pop-in}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

なお、ポップイン現象の発生後は、これらの理論が成立しなくなります。したがって、圧痕が生じるなど塑性変形が生じる現象を検討する場合に(実際にはほぼすべての試験結果に対して)、単純に理論式を適用できるわけではないことに注意が必要です。このため、ナノインデンテーション試験では、試験後に試料表面形状もしくは近傍の内部構造の丁寧な観察が不可欠となっています。

塑性変形の開始に対応する転位の生成は、熱活性化プロセスであり、有限温度では必然的に結果にバラツキが存在します(30)(31)。つまり、ポップイン現象の重要な特徴として、得られた値は必然的に確率的な分布(stochastic)を示します。そのため、得られたデータを統計的に取り扱うことが不可欠となります。図7に、酸化亜鉛単結晶の表面で得られた、ポップイン現象の統計解析例を示します。ここでは、ポップイン現象を含む荷重-変位曲線を同一試料から94回取得し、それらから式(1)と式(2)を用いて算出された最大せん断応力94点を1つのグラフ上に描いています(23)。図7から、最大せん断応力の分布が破線で示されている理論せん断強度に近いことがわかります。これは、転位の存在しない領域から新たに転位が生成し、その結果としてポップイン現象が発生したことに対応しています(23)。仮に多数転位が存在する試料で同様の試験を行った場合には、理論せん断強度よりはる

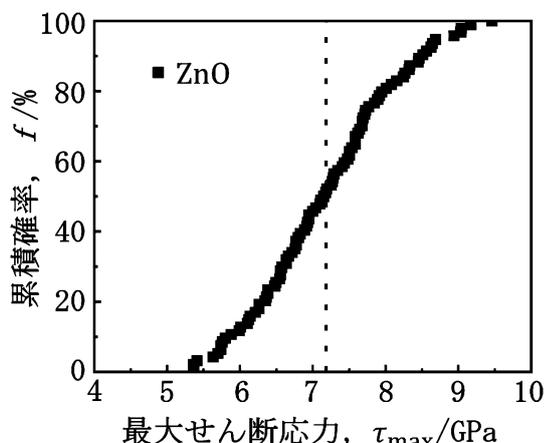


図7 酸化亜鉛単結晶試料に対して94回のナノインデンテーション試験を実施して得られたポップイン現象94回分から算出された、ポップイン現象発生時の最大せん断応力の分布。破線は理論せん断強度に対応しています。試験条件は、室温、暗環境下で荷重速度は4  $\mu\text{N/s}$ です。

かに低い応力でポップイン現象が発生するからです。このように、最大せん断応力を統計的に評価することで、転位生成プロセスを理解することができます。

最近の高性能なナノインデンテーション試験装置を利用する場合、適切な条件を選択し丁寧に試験を実施しさえすれば、ポップイン現象が観測されることは普通のことです。なお、ポップイン現象の発生程度やその特徴は、圧子の形状(32)や温度(30)、ひずみ速度に強く依存します(32)-(34)。例えば、炭化ケイ素(4H-SiC)単結晶に関する研究では、先端が鈍くなるにつれ圧子先端近傍の臨界応力分布領域が拡大され、ポップイン現象が変化することが報告されています(32)。また、炭化ホウ素単結晶に関する研究からは、ひずみ速度が増加するにつれてポップイン現象が目立たなくなることが分かっています(34)。これらのことから今や、特に結晶性材料では、ポップイン現象が生じることはごく当たり前であり、以前の報告がなかったのは、単純に荷重速度が適切でなかった可能性が高いです。すなわち、ナノインデンテーション試験を用いた研究を行う場合には、圧子先端の形状や荷重およびその荷重速度について慎重に決定し、試験後には圧痕の状態を丁寧に観察することが不可欠です。

#### 2-1-6-3-2 インデンテーションクリープ試験法とそのデータ解析法

一般に、クリープ現象を調査する試験では、一定荷重下の材料の時間依存の応答を計測します。マクロスケールのクリープ試験(35)では、試料の準備や試験そのものに長い時間と手間が必要ながよく知られています。また、セラミックスや半導体のような硬く脆い材料、逆に鉛のように軟らかすぎる材料、もしくは薄膜形状の材料などには、クリープ試験はあまり適していないと考えられています。一方、ナノインデンテーション試験を利用したクリープ試験では、小さい平板状試料を1つ準備するだけで、短時間に大量のクリープ試験を実施できます。この場合、圧子や変位が数 nm スケールであるため、小さいサイズしか得られない新材料もしくは希少元素からなる材料に対しても、試験を実施できるのが大きな利点となっています。その結果、最近では、局所的で時間依存性のある力学特性評価に利用できるように、さまざまな新しいクリープ試験手法が開発されています(7)(8)(14)(20)(23)。

クリープ試験において最も重要なことは、所定の荷重を一定時間保持し、その間の試料の変形を正確に計測することです。ナノインデンテーション試験では、多くの場合、最大荷重を保持する時間(図3の  $t_1$  から  $t_2$ )を約0.5秒から5秒と短く設定します。この時間での変位の変化は、図4の線分(II)で示すように必然的に小さいものです。これに対して、ナノインデンテーションクリープ試験法(7)(14)(20)では、最大荷重の保持時間を長く設定します。これにより、変位(もしくは圧子先端深さ)と硬度の経時変化の計測を可能とします。実際のところ、ナノインデンテーションクリープ試験とマクロスケールの圧縮クリープ試験とでは、試料内部の応力

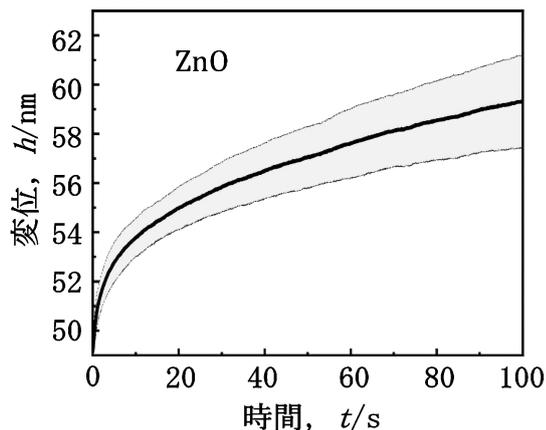


図8 酸化亜鉛単結晶表面に適用されたナノインデンテーションクリープ試験で得られた時間-変位曲線の一部。黒実線はクリープ曲線の平均を示し、灰色の帯は40回のナノインデンテーションクリープ試験における標準偏差を示しています。なお、試験条件は、室温、暗闇環境下です。

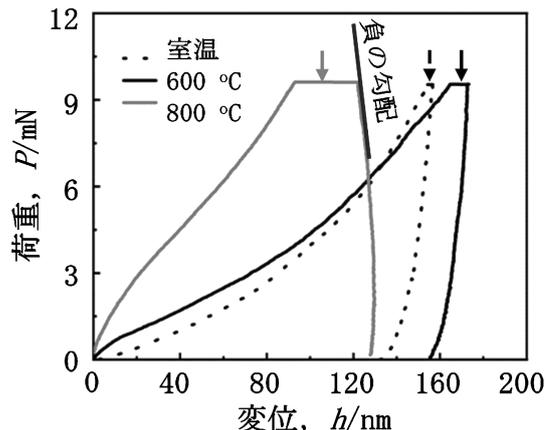


図9 高温におけるニッケル基超合金の荷重-変位曲線。こちらはクリープ曲線ではないが、温度が曲線に大きく影響することが分かります。図中の破線の円部は、高温における異常な除荷曲線(負の勾配をもった除荷曲線)を示しています。試験条件は、白色LED照射環境で、負荷速度は1.9 mN/s、最大荷重保持時間は5s、除荷速度は1.9 mN/sです。

勾配が大きく異なるなどの違いがあるため、同じ結果が得られないことに注意する必要があります。ただし、ナノインデンテーションクリープ試験でも、クリープ現象の理解に必要な試料内部の応力一定の状態をある程度再現できています。試験データの有効利用には今後のデータ解釈の理解発展が待たれます。

図8に、酸化亜鉛単結晶基板に対してナノインデンテーションクリープ試験を実施し、得られた圧子先端深さの時間依存性(クリープ曲線)を示します。ここで、図中の $t=0$ sは図3の $t_1$ に対応し、 $t=100$ sは図3の $t_2$ に対応しています。ナノインデンテーションクリープ試験では、荷重が小さいほどデータのバラツキが相対的に大きくなるため、再現性を慎重に評価することが必要不可欠となります。各条件で少なくとも数十回の試験データ取得を行い、平均値と標準偏差を丁寧に分析していきます。図8の場合では、黒実線がクリープ曲線の平均であり、灰色の帯が40回のナノインデンテーションクリープ試験の標準偏差となっています。

単結晶試料に対するナノインデンテーションクリープ試験では、変位の増加は転位の生成・増殖やそれらのすべり運動に関連していると考えられています<sup>(23)</sup>。転位密度が高く、増殖も容易な金属材料の場合、ナノインデンテーションクリープ試験における変位変化は大きくなる傾向があります。一方、結晶内部において既存転位の密度が少なく、活動可能なすべり系が限られるセラミックス材料の場合、変位は比較的小さいです<sup>(14)(23)</sup>。なお、多結晶試料の場合では、クリープ変形のメカニズムとして、転位クリープに加えて拡散クリープや粒界すべりの考慮も必要です<sup>(35)</sup>。

当然ながら、ナノインデンテーションクリープ試験の結果は温度や荷重に大きく影響されます。図9に、ニッケル基超合金に対して、室温、600°C、800°Cの各温度条件で試験を実施して得られた荷重-変位曲線を示します。室温と600°Cの

比較では、荷重保持時の変位等に変化は見られますが、曲線形状は劇的な変化はありません。一方、800°Cになると、図9に示すように、除荷時の傾向が全く異なり、負の勾配をもった除荷曲線を含む、異常な曲線形状となっています<sup>(20)</sup>。これは除荷の段階ですら塑性変形が大きすぎるがために生じた現象です。

繰り返しになりますが、マクロスケールの一般的なクリープ試験とナノインデンテーションクリープ試験では、通常、結果が大きく異なります。例えば、ナノインデンテーションクリープ試験で得られたクリープ指数 $n$ は、マクロスケールのクリープ試験で得られた値と明確に異なることが知られます<sup>(23)</sup>。この原因として、2つの試験方法の間には、スケールだけでなく、ひずみ速度や応力場の勾配、形成される転位の種類などの差異が想定されています。しかしながら、そのデータの蓄積は未だ不十分であり、これら両者の関係を理解し、深く関連付けを行うためには、継続的な検討が必要な状況となっています。ナノインデンテーションクリープ試験は、単純に現在のクリープ試験の代替になるわけではないことに十分注意ください。

### 2-1-6-3-3 荷重-変位曲線における除荷段階データの解析

ナノインデンテーション試験の除荷段階の曲線(図3の領域Ⅲ)には、試料の弾性特性に関する情報が含まれています。まず、負荷段階(領域Ⅰ)と最大荷重保持段階(領域Ⅱ)において変位の変化に弾性変形の成分と塑性変形の成分の両方が含まれることをご理解ください。これに対して、除荷段階はほぼ弾性変形のみから構成されるのが特徴です。そこで、除荷曲線の形状解析から複合弾性率などの弾性定数を算出できます。実は今でも、1992年に Oliver と Pharr によって提案された理論が、データ解析における弾性率の計算に利用されています<sup>(36)</sup>。図10に、酸化亜鉛単結晶試料に対して行わ

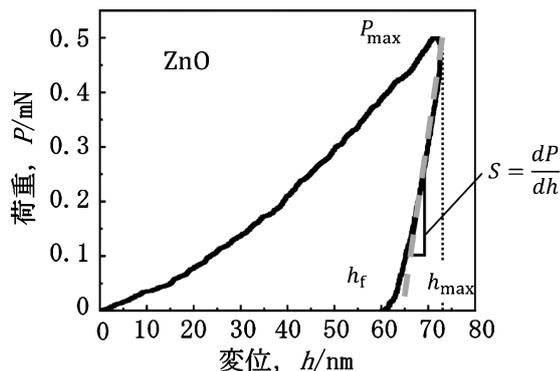


図10 酸化亜鉛単結晶試料に対するナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線を解析した例を示します。試験条件は、室温、暗闇環境下で、負荷速度 50  $\mu\text{N/s}$  です。

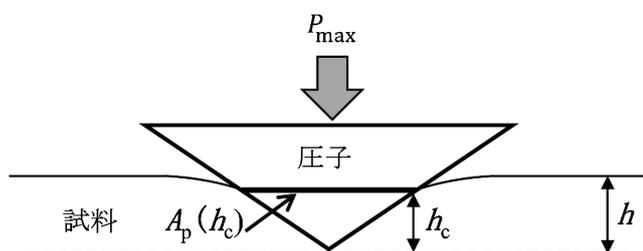


図11 ナノインデンテーション試験において最大荷重  $P_{\max}$  で押し込まれた際の圧子と試料の状況の模式図を示します。

れたナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線を、状況理解のために示します。ここで、複合弾性率  $E_r$  は、次の式を使用して除荷曲線から計算できます<sup>(36)</sup>。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (3)$$

除荷曲線の傾き  $dP/dh$  が接触剛性  $S$  に対応しています。当然ながら、 $S$  には、試料と試験装置自体の両方からの応答が含まれることになります。また、 $A_p$  は、図11に示すように、最大荷重時投影接触面積と呼ばれ、最大荷重時の接触深さ  $h_c$  の関数となっています。バーコビッチ圧子を用いた場合、 $A_p$  は次のような式で算出できます。

$$A_p = 24.5h_c^2 \quad (4)$$

$h_c$  は塑性変形量  $h_f$  と最大変位  $h_{\max}$  のデータから算出できます。また、圧子先端のバーコビッチ形状からのズレがある場合には、式(4)にさらに補正項を追加する必要があることに要注意です。算出プロセスの詳細については、文献<sup>(36)</sup>をご確認ください。次に、試料側のヤング率  $E_s$  は複合弾性率  $E_r$  から次の式にしたがって算出できます<sup>(36)</sup>。

$$E_s = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (5)$$

ここで、 $E_i$  は圧子材料のヤング率、 $\nu_i$  は圧子材料のポアソン比、 $\nu_s$  は試料のポアソン比です。ダイヤモンド圧子を利用している場合、 $E_i$  は 1140 GPa、 $\nu_i$  は 0.07 です。数式から分

かるように、試料のヤング率の算出にあたってはポアソン比が必要となるので、ポアソン比が既知の材料でないとヤング率を求められないことに注意が必要です。

ここまで、ナノインデンテーション試験を実施する際のデータ解析にあたって、重要となる3つの手法をご紹介しました。最近でも、新しい材料や構造の開発とともに、それらに適用可能な、新しいナノインデンテーション手法およびデータ解析法が検討・開発されています。例えば、粘弾性特性を測定するために、ナノインデンテーション試験向けの動的機械解析法<sup>(37)</sup>は最近になって開発されました。このように、装置の開発・発展は今後も継続されると考えられ、ナノインデンテーション試験の適用範囲は拡大が見込まれています。

#### 2-1-6-4 ナノインデンテーション試験実施に際して注意すべき事項

ナノインデンテーション試験で得られる試験データは、試料の材料種や構造によって結果が異なるだけでなく、試料サイズ<sup>(38)</sup>、温度<sup>(39)</sup>、湿度<sup>(40)</sup>、外部場<sup>(7)(8)(41)</sup>(光場、電場など)、さらには時間<sup>(42)</sup>にも依存して変化します。そのため、ナノインデンテーション試験を行う際には、他の力学的試験方法と同様に試験の実施環境を確実に記録しておくことが重要です。加えて、ナノインデンテーション試験は、ナノスケールでの計測という究極の試験装置の1つですので、装置の状態にも非常に敏感な試験法となっています。圧子の材料や最大荷重(または最大押し込み深さ)、荷重速度の選択だけでなく、取得データの検証(たとえば、熱ドリフトが許容範囲かどうか)などにも注意が必要です。ここでは、ナノインデンテーション試験を行う際の注意点について重要なポイントをいくつか紹介します。

##### 2-1-6-4-1 圧子材料の選択

室温で最もよく利用される圧子の材料は高い硬度を有するダイヤモンドです。ダイヤモンドの加工技術は現代では十分に成熟しており、圧子を先鋭に加工することが可能です。そのおかげで、ダイヤモンドを利用することで、ナノインデンテーション試験を安定的に実施できます。なお、ダイヤモンド以外にも、サファイアなどの他の硬い材料が圧子に利用されることがあります。主に、圧子形状を精緻に制御する必要がある場合や大きな圧子が必要な場合などにダイヤモンド以外の材料が用いられます。

一方、高温などの化学的に過酷な環境で試験を実施する場合は圧子の選択をさらに慎重に行う必要があります。圧子と対象材料との間の化学反応を考慮した上で、なるべく高い硬度の材料を選択します。高温で用いられる圧子の材料としては、ダイヤモンド、炭化ケイ素、炭化タングステン、立方晶窒化ホウ素、サファイアなどが挙げられます<sup>(43)</sup>。ダイヤモンドと炭化ホウ素は、高温でも高い硬度を維持できるのが強みとなります。一方、サファイアは、400°Cを超える温度で

も酸化を気にせず使用できる点で優れています。

なお、2-1-6-3-1節および2-1-6-3-3節において用いた複合弾性率 $E_r$ は、試料のヤング率ではなく圧子のヤング率を含むので、圧子材料によって値が変わることにご留意ください。

#### 2-1-6-4-2 最大荷重依存性とひずみ速度依存性

材料の変形挙動が試験で用いる荷重や変形速度に大きく依存することはよく知られています。通常、より速く材料を変形させるには、より大きな荷重を与える必要があります。一方で、荷重が大きくなると容易に破壊が生じるようになります。したがって、材料の力学特性評価においては、材料に荷重と変形速度などの試験条件を慎重に設定する必要があります。この点では、バルクスケールの力学試験もナノインデンテーション試験も大差ありません。

例えば、転位の生成に対応したポップイン現象の発生を観測するためには、ひずみ速度が遅い方が良いことが分かっています<sup>(30)(32)</sup>。インデンテーション試験では荷重を大きくすると、必然的に時間に対する荷重増加率が増し、結果的にひずみ速度も高速化してしまいます。この場合、転位の急激な発生・増殖以上にひずみ速度が速くなってしまい、ひずみのバースト現象であるポップイン現象を検出することが困難になります。逆に、ひずみ速度を遅くできるように最大荷重を小さく試験条件を設定すると、ポップイン現象を容易に検出できます。一方、硬さや弾性率の値を求める場合には、圧子押込に伴う塑性変形を極力避けるため、高速なひずみ速度を用いるのが望ましいです。このように試験条件については、材料特性と目的に応じて設定する必要があります。このような理由で、ナノインデンテーション試験で研究を行う際には先人が発表した類似材料・類似目的の研究論文が大いに参考になります。

#### 2-1-6-4-3 熱ドリフト校正

ナノインデンテーション試験における大きな課題の1つが、熱ドリフトとその補正です<sup>(44)</sup>。熱ドリフトの原因は、外的環境もしくは試験実施に伴い発生する装置の熱などにより、装置内部の温度勾配が変化し、その結果として装置の各部位が膨張または収縮することです。熱ドリフトが発生すると、正確性を欠いた見かけ上の変位が計測されてしまうので深刻です。しかし、長年の経験により、室温での熱ドリフトは、市販のナノインデンテーション装置でも上手く制御する仕組みを導入できていることが多くなっています(図12に熱ドリフトの測定例を示します)。通常、短時間で行われる試験の間は、熱ドリフトは一定と仮定できるので、各試験の直後に熱ドリフトを測定し、材料から得られたデータから熱ドリフト分をそのまま差し引くことで、熱ドリフトの影響を除外したデータを取得することが可能となっています。

航空宇宙・自動車・工具・原子力分野など、実用上、材料の高温での用途を考慮すると、高温での力学特性評価も重要となります<sup>(45)(46)</sup>。そのため、近年では、高温でナノインデ

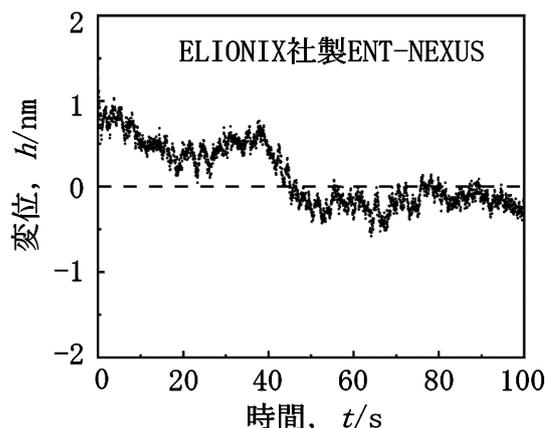


図12 室温で生じる装置内の熱ドリフトのモニタリング例。インデンテーションクリープ試験法を流用し、数 $\mu\text{N}$ のごく小さな力を負荷し、その際に得られた変位の変化を経時計測して得られたグラフです。熱ドリフトが十分小さいこと、測定中のドリフトの傾向が大きく変化していないことなどが分かります。

ンテーション試験装置を利用する研究例も増えてきています。しかしながら、高温での圧子と試料間の化学反応や激しい熱ドリフトのため、高温のナノインデンテーション試験から信頼できるデータを獲得することは容易ではありません。実際、高温のナノインデンテーション試験では、装置内部に大きな熱勾配が生じるだけでなく、装置の稼働中にその勾配が常時変動してしまうため、熱ドリフトが室温の数倍から数十倍となることも多くなっています。高温での熱ドリフトを最小限に抑えるためには、装置や試験条件、さらには評価方法のさらなる最適化が必要となります。現在のところ、市販の高温ナノインデンテーション装置では、1100 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで高温試験を実施可能となっています<sup>(47)</sup>。

#### 2-1-6-4-4 従来想定されていなかった外部環境の影響

従来、材料の塑性変形特性において光環境が大きく影響することは知られておらず、光環境を制御することなく特性評価が行われてきました。しかし最近では、光環境が転位の運動に大きな影響を及ぼしうることから、基礎研究分野では、光環境などの外部場を精密に制御して実験を行うことも重要となってきています。

図13に、ナノインデンテーション試験における光環境の影響を示します。図13(a)は、酸化亜鉛単結晶に対して最大荷重60 $\mu\text{N}$ を用いて得られた荷重-変位曲線の一例です。ここでは、光照射の有無にかかわらず、明確なポップイン現象が観察されています。このポップイン現象は、透過型電子顕微鏡観察により転位の生成に対応していることが確認されています<sup>(8)(14)(23)</sup>。図13(a)をよく見ると、405 nmの光照射環境では、最初のポップイン荷重が暗闇環境と比べてやや大きくなっています。この傾向は、数百回の試験を繰り返して、データを比較検討することで、統計的にも確認されました。図13(b)は、ナノインデンテーションクリープ試験の結果です。クリープ試験に用いた荷重は300 $\mu\text{N}$ です。なお、グラ

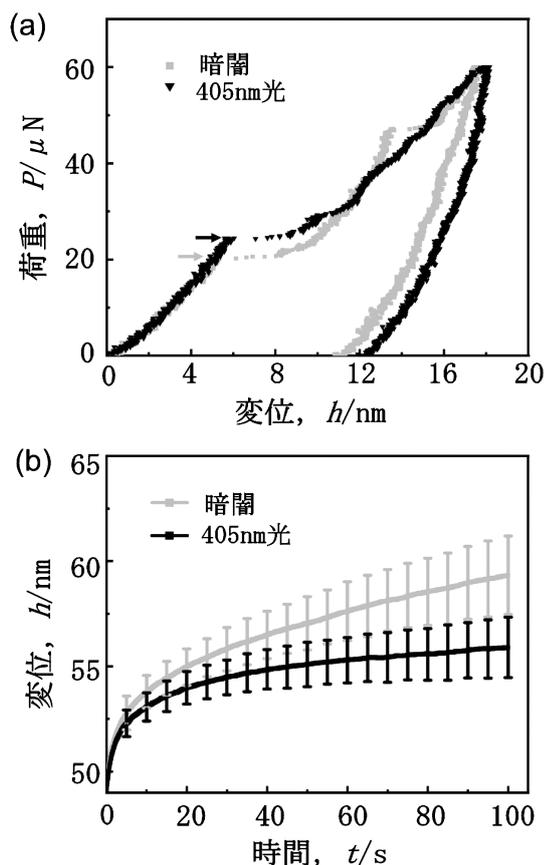


図13 外部場環境(光環境)の影響を示すための、酸化亜鉛結晶で得られた試験データの一例。(a)ポップイン試験の結果。試験条件は、室温、負荷速度 $4\mu\text{N/s}$ です。(b)インデンテーションクリープ試験の結果。温度は室温。

フ上の実践の曲線と縦のバーは、それぞれ、各条件で60回以上の試験を行い、40回以上の荷重-変位曲線の有効データから算出された平均と標準偏差です。図13(b)から確認できるのは、光照射下ではクリープ変形の進行が暗闇に比べて遅くなっていることです。ナノインデンテーションクリープ曲線においては、変位量には転位のすべり運動速度が大きく影響することが知られます。したがって、このデータから、光照射環境では転位のすべり運動が抑制されていることが確認できていると言えます。なお、この405nmの光照射の例では、光のエネルギーが試料のバンドギャップより小さいため、光は試料を透過できます。

ナノインデンテーション試験では、表面近傍の転位挙動を評価しているため、試料のバンドギャップより短い波長の(試料を透過できない)光を照射する場合も、転位挙動に影響を及ぼしうることが最近分かってきています<sup>(7)(8)(14)(23)</sup>。通常、これらのナノインデンテーション試験では、熱的効果を極力生じないように、照射光の強度を数十~数百 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ と弱めに(室内光以下に)設定しています。光照射時の試料温度変化を必要に応じてモニタリングするとうような弱い光の照射による温度変化が一般的な温度計での検出限界以下( $0.1^\circ\text{C}$ 以下)となっていることを確認できます。つまり、光による

熱的効果を評価しているわけではありません。なお、光が転位挙動に及ぼすメカニズムとして、光照射によって励起されたキャリア(電子やホール)が転位と相互作用を生じ、転位芯の局所的な原子間結合性が変化し、その結果として転位の運動性が変化することが知られています<sup>(48)</sup>。

このように、ナノインデンテーション試験を行う場合、室内光程度の弱い光ですら試験結果に影響してしまうことがあるので、光環境制御が重要となってきています。同様に、電子顕微鏡内など真空中で電子線を照射する場合には、力学特性が大きく変化することが知られるようになってきています<sup>(49)</sup>。また研究例はほとんどないものの、電場や磁場などの外部場も結果に影響を及ぼす可能性があるため、試料の周辺環境を十分把握しておくことが重要です。

## 2-1-6-5 おわりに

本稿では、ナノインデンテーション試験の主要な構成要素である圧子の構造と種類から、荷重-変位曲線の取得方法、インデンテーションクリープ試験の方法、負荷→荷重保持→除荷の各段階でのデータ解析方法など、ナノインデンテーションの基礎をご紹介しました。ナノインデンテーション試験は、マイクロスケール・ナノスケールの高精度な力学試験手法として利用できるだけでなく、サイズの小さい最先端材料の試料にも適用可能であることから、今後も幅広く研究・開発の分野で利用されていくと推察されます。一方で、利用に当たっては、初学者では理解できないような注意点が多くなってきているのが特徴です。十分な理解に基づいてナノインデンテーション試験を実施しないと、用途に適していない試験を実施してしまい、データ解釈を根本的に間違ってしまう恐れがあります。対象となる試料の特性や表面形状、適切な材質・形状の圧子の選択、研究目的に応じた荷重条件の選択、外部場環境の影響などを幅広く理解して利用すること、装置の特性に基づき試験データの再現性を十分に確認することなどは不可欠です。これらにおいて、本稿が少しでもお役に立てれば幸いです。ナノインデンテーション試験装置を十分に理解することで、多くの技術者・研究者にとって有効に活用されるとともに、材料科学分野がさらに発展することを切に願います。

## 文 献

- (1) 岸田恭輔：まてりあ, **62**(2023), 680-689.
- (2) 堀川敬太郎：まてりあ, **62**(2023), 244-252.
- (3) 兼子佳久：まてりあ, **62**(2023), 527-536.
- (4) S. M. Walley: Mater. Sci. Technol., **28**(2012), 1028-1044.
- (5) 谷垣健一：まてりあ, **62**(2023), 793-801.
- (6) E. Broitman: Tribol. Lett., **65**(2017), 23.
- (7) 中村篤智, 方 旭飛, 松原彩華, 大島 優, 松永克志: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 469-475.
- (8) H. Oguri, Y. Li, E. Tochigi, X. Fang, K. Tanigaki, Y. Ogura, K. Matsunaga and A. Nakamura: J. Eur. Ceram. Soc., **44**(2024), 1301-1305.
- (9) 大村孝仁: 表面技術, **51**(2000), 255-261.

